

# Studies on Electron Transfer and Chemical Reactions in an Alkali Metal Atom-Unsaturated Compound Clusters

著者	角山 寛規
号	47
学位授与番号	2108
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39142">http://hdl.handle.net/10097/39142</a>

氏名・(本籍)	つの やま ひろ のり 角 山 寛 規
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第2108号
学位授与年月日	平成16年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	Studies on Electron Transfer and Chemical Reactions in an Alkali Metal Atom-Unsaturated Compound Clusters (アルカリ金属原子と不飽和化合物からなるクラスターにおける電子移動および化学反応の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 大野 公一 教授 三上 直彦, 山内 清語 助教授 美齊津 文典

## 論文目次

Chapter 1	General Introduction
Chapter 2	Principles of Measurements
Chapter 3	Experimental Apparatus
Chapter 4	Photoionization Mass Spectrometry of Clusters Containing an Alkali Metal and Acrylic Ester Molecules
Chapter 5	Photoionization Mass Spectrometry of Clusters Containing an Alkali Metal and Methacrylic Ester Molecules
Chapter 6	Photoionization Mass Spectrometry of Clusters Containing an Alkali Metal and Methyl Propiolate Molecules
Chapter 7	Photoionization Mass Spectrometry and Density Functional Study of Clusters Consisting of an Alkali Metal Atom and Acetone Molecules
Chapter 8	Negative Ion Photoelectron Spectroscopy of Na-CS <sub>2</sub> Clusters
Chapter 9	Designing an Apparatus of Ion Mobility Measurement
Chapter 10	Concluding Remarks

## 論文内容要旨

### Chapter 1 General Introduction

反応素過程に関する情報を得ることは、化学反応の制御および反応設計の指針につながると期待される。反応系を気相に切り出して研究することで、凝縮相における溶媒と環境、配向および内部エネルギーの微視的領域における不均一さを取り除くことが可能となり、反応素過程に関する情報をより直接的に得ることが出来る。また、少分子集合体であるクラスター内では、構成要素数が限られるために溶液中とは異なる

る反応が起こる可能性や、その選択性が変化することもあると考えられる。このような観点から、特に金属原子によって開始される反応を対象として、気相クラスターにおける反応について研究を行った。具体的には、アルカリ金属と不飽和化合物からなるクラスターについて光イオン化質量分析法および密度汎関数法を用いて研究を行った。

## Chapter 2 Principles of Measurements

金属-分子クラスター生成にはピックアップソース法を用いた。高温パルスバルブまたはレーザー蒸発によって生じた金属原子を分子線中の分子クラスターと反応させて中性の金属-分子クラスターを生成した。中性クラスターは一光子イオン化した後、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) で質量選別して観測した。イオン化光に波長可変レーザーを用いて、クラスターのイオン化エネルギーを測定した。

中性クラスターの幾何および電子構造は負イオン光電子分光法でも得ることが出来る。レーザー蒸発法で生成した金属原子負イオンと分子を反応セル中で反応させて金属-分子クラスター負イオンを生成し、TOF-MSで質量選別した。特定の質量を持つクラスターに対してレーザー光を照射し電子脱離させ、放出電子を磁気ボトル効果によって捕集し、飛行時間型電子エネルギー分析器で電子エネルギーを測定した。

## Chapter 3 Experimental Apparatus

光イオン化実験に用いた装置は、クラスター源およびTOF-MSの2つの部分から構成される。生成した中性クラスターを質量分析計のイオン加速部分で一光子イオン化した。イオン化光には色素レーザーの二倍波を用いることで、アルカリ金属原子-分子クラスターを一光子イオン化した。

負イオン光電子分光装置は、クラスター源、TOF-MS、磁気ボトル-飛行時間型電子エネルギー分析器の3つの部分から構成される。クラスター源で生成したアルカリ金属原子-分子クラスターをTOF-MSで質量選別し、特定の質量を持つイオン以外を除去した後、Nd:YAGレーザーの第三高調波によって光電子脱離させた。放出電子を磁気ボトル-飛行時間型電子エネルギー分析器でエネルギー選別して観測した。

## Chapter 4 Photoionization Mass Spectrometry of Clusters Containing an Alkali Metal and Acrylic Ester Molecules

アルカリ金属原子 ( $M=Na, K$ ) とアクリル酸エステル (AE) からなるクラスター  $M(AE)_n$  について光イオン化質量分析法を用いて研究を行った。光イオン化質量スペクトルでは、 $n=3$ の強度が他のサイズに比べて強く観測された。また、 $n=3$ からのみROHの脱離が観測された。このような特徴は、イオン化の波長に依存せず、イオン-分子反応によって生成したクラスターでは観測されなかったことから、中性クラスター内の反応に起因していることがわかった。量子化学計算の結果によって、中性クラスターにおける金属から分子への電子移動が示唆されることから、クラスター内反応は凝縮相におけるアニオン重合反応に対応したものである。したがって、 $n=3$ における重合生成物であるシクロヘキサン誘導体が他のサイズに比べ安定となるため有利に生成していると結論した。 $n=3$ からのアルコールの脱離については、そのサイズでのみ安定な化合物を与えるDieckmann環化反応に起因することを見いだした。

## Chapter 5 Photoionization Mass Spectrometry of Clusters Containing an Alkali Metal and Methacrylic Ester Molecules

アルカリ金属原子 ( $M=Li, Na, K$ ) とメタクリル酸エステル (MAE) からなるクラスターについて光イオン化質量分析法を用いて研究を行った。光イオン化質量スペクトルには $n=3$ の強度異常が共通に観測され、 $n=2, 3$ からのROHの脱離が観測された。強度異常についてはクラスター内アニオン重合反応によるシクロヘキサン誘導体生成に起因し、アルコールの脱離についてはラクトン化反応およびDieckmann環化反応に

よって生じていることを見いだした。さらにこのクラスターに水分子を意図的に付加させて生成した  $M(\text{MAE})_n(\text{H}_2\text{O})_m$  クラスターの光イオン化質量スペクトルでは、ある  $n$  以上で急激に水が付きやすくなることがわかった。このしきいサイズ  $N$  は Li, Na, K に対して 5, 6, 7 と変化する。クラスター内部の結合エネルギーの大小関係から、水分子の結合サイトは金属と直接結合していない MAE 分子であると考えられ、 $N-1$  が金属原子と直接相互作用している MAE 分子数であることがわかった。したがって Na, Li 系で 2 つ目の環化反応生成物 ( $n=6$  の強度異常) が観測されていないことから、アルカリ金属原子との直接的な相互作用が重合反応に重要であることがわかった。

## Chapter 6 Photoionization Mass Spectrometry of Clusters Containing an Alkali Metal and Methyl Propiolate Molecules

アルカリ金属 ( $M=\text{Li, Na, K, Cs}$ ) と三重結合を持つ分子であるプロピオール酸メチル (MP) からなるクラスター  $M(\text{MP})_n$  について光イオン化質量分析法を用いた研究を行った。Na, K, Cs の場合には  $n=3$  の強度異常が観測されたが、Li では観測されなかった。Cs-MP 系について行ったイオン化効率曲線の測定から、イオン化エネルギーの異なる 2 つの異性体が存在することがわかった。量子化学計算との比較から、これらの異性体は未反応錯体および反応生成物であるベンゼン誘導体を含むクラスターであることがわかった。これらの相対強度の比較からこのベンゼン誘導体生成が効率的に進行していることを見いだした。また、Li 系で反応が起こらない理由については、Li 系が他の系に比べて結合エネルギーが大きく、反応障壁が大きくなることに起因していると結論した。

## Chapter 7 Photoionization Mass Spectrometry and Density Functional Study of Clusters Consisting of an Alkali Metal Atom and Acetone Molecules

アルカリ金属 ( $M=\text{Li, Na}$ ) とアセトン (AC) からなるクラスターについて光イオン化質量分析法および密度汎関数法 (DFT) を用いて研究を行った。測定した  $M(\text{AC})$  クラスターのイオン化しきい値は DFT 計算により得られたイオン化エネルギーと良く一致した。DFT 計算によって得られた構造は Li と Na で大きく異なっており、Li の場合にはイオン対状態に近いのに対して、Na ではそのような電子移動は見られなかった。このことは Li 2p とアセトン分子の LUMO との間の空間的重なりが、Na に比べて著しく大きいことと、金属原子上の sp 混成が Li の場合に大きいことに起因しているためである。このような Li と Na での相互作用の違いによって、前述の M-MP クラスターにおける相違が生じていると結論した。

## Chapter 8 Negative Ion Photoelectron Spectroscopy of Na- $\text{CS}_2$ Clusters

$\text{Na}_n(\text{CS}_2)_m^-$  [ $n=0-2, m=0-2$ ] クラスターについて、負イオン光電子分光法および密度汎関数法を用いて研究を行った。Na と  $\text{CS}_2$  の電子親和力はほぼ等しいにもかかわらず (1,1), (2,1) クラスターでは、その余剰電荷がほぼ  $\text{CS}_2$  側に局在化していることを見いだした。また、中性の基底状態においても Na から分子への電子移動が起きていることがわかった。さらに (n,2) クラスターでは分子クラスター負イオン系で報告されている van der Waals 型および共有結合性の二量体が、Na- $\text{CS}_2$  クラスターにおいても安定に存在することがわかり、共有結合性のイオンコアでは、2価および3価の負イオンに近い電子状態をとりうることを見いだした。

## Chapter 9 Designing an Apparatus of Ion Mobility Measurement

気相クラスターの構造に関する情報を得るために有用な方法であるイオンドリフトチューブ法によるイオン移動度測定装置の開発を行った。Bowers らによって移動度の報告されている  $\text{C}_n^+$  クラスターを用いて

装置の開発および調整を行い、 $n=7$ クラスターにおける直線および環状構造を持つ2つの異性体の分離に成功した。

## Chapter 10 Concluding Remarks

アルカリ金属－不飽和化合物におけるクラスター内反応の研究を行った結果、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどのビニル化合物では、アニオン重合反応によって環状三量体が生成することを見いだした。この反応生成物は単に電子を付着しただけでは得られていないことから、金属原子の接触が反応に対して重要な役割を担っていることを見いだした。さらに三重結合を持つプロピオール酸メチル分子でも類似した環状化合物生成を見いだした。この反応はベンゼン誘導体生成反応であり、溶液中では選択合成の難しい化合物がクラスターのような少数分子集合体において選択的に起こることを見いだした。この反応でも金属との直接相互作用は重要であり、金属原子が微視的領域でも接触触媒として機能していると結論した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、金属原子からの電子移動によってクラスター内で進行する反応に関する知見を得ることを目的として光イオン化質量分析法および負イオン光電子分光法を用い、アルカリ金属原子と不飽和化合物からなるクラスターの研究を行った。量子化学計算の結果を含めて考察を行い、クラスター内反応の詳細を明らかにし、以下に述べるように高い学術的価値を有する独創的な研究成果を与えた。

第1章では、本論文の研究背景と目的について記述し、第2章ではクラスターの生成法および各実験手法の原理について説明している。第3章では、使用したクラスター源、リフレクトロン型質量分析計および負イオン光電子分光装置の仕様について記述している。第4章では、アルカリ金属原子-アクリル酸エステルクラスターについて行った光イオン化実験の結果から、金属原子によってクラスター内重合反応が開始されシクロヘキサン誘導体が生成すると結論した。第5章では、アルカリ金属-メタクリル酸エステルクラスターにおいて同様のクラスター内反応が起こることを見だし、水分子の付加しやすさのサイズ依存性から、特定の構造異性体のみが生成されると結論した。第6章では、アルカリ金属-プロピオール酸メチルクラスターにおいてベンゼン誘導体が生成することを見いだした。さらにイオン化効率曲線の測定から、クラスター内反応が効率的に進行すると結論した。第7章では、アルカリ金属-アセトンクラスターにおいて、Li系で電子移動の程度が大きいことを見だし、分子のLUMOと原子の  $np$  軌道の空間的な重なりが電子移動に重要であることを明らかにした。第8章では、Na原子とCS<sub>2</sub>分子からなるクラスターについて負イオン光電子分光法を用いて研究を行い、余剰電子がCS<sub>2</sub>分子側に局在化することを見いだした。第9章では、クラスターの構造異性体分離実験のための装置の設計について記述し、装置の性能評価を行った。

以上のように本論文は、気相クラスター中で起こる化学反応について研究を行い、一個の金属原子によって気相クラスターに特有の反応が進行することを見いだした。これは、分子レベルでの微視的反応制御につながる重要な貢献をしたものとして高く評価される。また、論文提出者は、自立して研究を進めるために必要な高度な研究能力と学識を備えていると判定できる。よって、角山寛規提出の本論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。